[農化 第 40 卷, 第 8 号, p.311~314, 1966]

かつお節の香気に関する研究 (第1報)

中性物質について

山西 貞, 小林彰夫, 中山典子, 仲宗根洋子

(お茶の水女子大学食品化学研究室)

昭和 41 年 4 月 14 日 受理

Studies on the Aroma of Dried Bonito (Katsuobushi)

Part I. Neutral Compounds

By Tei YAMANISHI, Akio KOBAYASHI, Noriko NAKAYAMA and Yōko NAKASONE

Laboratory of Food Chemistry, Ochanomizu University

Aroma concentrates were obtained from dried bonito (Katsuobushi) by steam distillation. The neutral fraction constituted about a half of the concentrates. The carbonyl fraction had an unacceptable odor while the carbonyl-free neutral fraction had the characteristic good aroma of Katsuobushi. The former consisted of at least twenty-four components and the latter at least twenty-six components. Among these components, the following compounds were identified; isobutyraldehyde, isovaleraldehyde, diacetyl, benzaldehyde, furylmethylketone, furfuryl alcohol and *cis*-2-pentenol. Furthermore, an unknown alcohol, which seemed to be one of the important constituents of Katsuobushi flavor, as well as an unknown carbonyl compound (crystalline form) of curry-like aroma was isolated.

(Received April 14, 1966)

かつお節の香気成分については、小幡ら^(1,2)により塩基物質 4 種 (アンモニア, トリメチルアミン, ピペリジン, ピリジン), 酸性物質 5 種 (蟻酸, 酢酸, プロピオン酸, 酪酸, ラウリン酸) が検出された。また著者ら⁽³⁾は、ガスクロマトグラフィーによりフェノール性物質 4 種 (グアヤコール, 2-メトキシ-4-メチルフェノール, 未知フェノール 2 種), アミン類 6 種 (イソブチルアミン, イソおよびノルマル-アミルアミン, ピペリジン, コリジン, ルチジン), 含硫化合物 1 種 (おそらくメルカプタール) および少なくとも 15 種のカルボニル化合物の存在を認め、さらに西堀⁽⁴⁾は揮発性脂肪酸 6 種 (酢酸, プロピオン酸, イソおよびノルマル酪酸, イソおよびノルマル-バレリアン酸), 揮発性塩基 2 種 (アンモニア, トリメチルアミン) およびフェノール性物質 6 種 (フェノール, *o*-クレゾール, *m*- または *p*-クレゾール, グアヤコール, 2,4-ジメチルフェノール, 2-メトキシ-4-メチルフェノール) を同定した。

しかし、かつお節特有の香気はこれらの物質よりも、

むしろ中性物質であることが先の研究⁽³⁾において認められた。今回は中性部について精査したので、その結果について報告する。

実験および結果

1. かつお節より香気試料の調製

薩摩本節 (枕崎産) を使用直前に機械削りし、約 5 倍量の水を加え、常圧水蒸気蒸溜をした。毎回処理量 0.3 kg から約 2 l の蒸溜液を得た。全処理量はかつおぶし約 9 kg である。

蒸溜液は食塩飽和後、エーテル抽出し、エーテル抽出液を脱水芒硝で脱水後、エーテル溜去し、かつおぶし香の強烈な褐色油状物を得た。収量は試料の約 0.1% である。

この香気濃縮物の一部はガスクロマトグラフィー用試料とし、残りを約 10 倍量のエーテルで稀釈し、常法により 5% HCl, 5% NaHCO₃ および 5% NaOH で処理し、塩基性、強酸性、弱酸性 (フェノール物質) および中性の各部に分けた。各部の量比および匂いは第 1 表の

第 1 表 かつお節香気構成の各部の量比および香気

分割区分	全香気に対する重量%	香 気
全 香 気 成 分	100	強いかつお節様香気
塩 基 性 物 質	7	魚臭およびピリジン臭
酸 性 物 質	8	すっぱい醤油様
フェノール性物質	32	くん蒸臭
中 性 物 質	53	{ かつお節に含まれている 甘い特殊香

とおりで、1964 年および 1965 年の 2 回にわたる結果はほとんど同様であった。

中性部はさらに Girard-T 試薬により Gaddis の方法⁽⁶⁾に従いカルボニル部と非カルボニル部に分けた。カルボニル部は中性部の約 40% を占め、油揚げの魚臭が強く、むしろ悪臭であり、かつお節特有の佳香は非カルボニル部に強く感じられた。

2. ガスクロマトグラフィー

装置は島津 GC-2 A 型を用いた。ガスクロマトグラフィーの実施条件は各図中に記載したとおりである。

第 1 図は、全香気濃縮物、酸性部(強、弱)および塩基

性部を同一条件で分析したクロマトグラムである。この 3 種のクロマトグラムを比較すると、ピーク a, b, c, d, e は酸性物質、ピーク x は塩基性物質で、第 1 図(A)中の残りのピークが中性物質である。

第 1 表、第 1 図より塩基性物質の量は少なく、かつ種類も少ないので、以後の中性部同定に障害とならない限り、塩基部は分離せずにガスクロマトグラフィーを行なった。

中性カルボニル部および中性非カルボニル部(塩基部を含む)のガスクロマトグラムは第 2 図に示すとおりである。

3. 各ピークの同定

未知物質を明らかにするためには第 2 図で示したガスクロマトグラム上のピークを捕集し、主として IR を用い検討した。カルボニル部については、その 2,4-ジニトロフェニールヒドラゾン (2,4-DNPH) の m. p. およびそのペーパークロマトグラフィーを行なって検討した。

a) カルボニル部：新たに同定、確認された物質およびその同定方法を第 2 表にまとめて示す。

第 1 図 全香気、酸性および塩基性部のガスクロマトグラム

(A) 全香気成分 (注入量 5.0 μ l) (B) 酸性物質 (注入量 9.6 μ l) (C) 塩基性物質 (注入量 3.0 μ l)

条件 カラム; 2 m $\times$ 3 mm, カラム充填剤; PEG 6000 を 23% シマライト B に塗布,

キャリアーガス; ヘリウム 25 ml/min., 温度; 150°.

第 2 図 カルボニル部および非カルボニル部のガスクロマトグラム

(A) カルボニル部 (注入量 10.0 μ) (B) 非カルボニル部 (注入量 10.0 μ)条件 カラム; 2m $\times$ 3mm, カラム充填剤; Carbowax 6000 を 23% シマライト W に塗布, キャリアーガス; ヘリウム 28 ml/min., 温度; 150 $^{\circ}$.

第 2 表 確認されたカルボニル化合物

ピーク番号	推定物質	比保持時間 ¹⁾ 天然物	2,4-DNPH	その他の 同定法 ²⁾
3	イソブチルアルデヒド	0.08	黄 色	PPC(1.04)
4	イソバレルアルデヒド	0.11	黄 色	PPC(1.00)
6	ダイアセチル	0.14	黄 色	PPC(0.81)
14	フリルメチルケトン	0.64	深紅色 (212 $^{\circ}$)	IR
15	ベンズアルデヒド	0.78	橙 色 (232 $^{\circ}$)	PPC(0.42)

1) フルフリルアルコール=1.00

2) PPC はそのペーパークロマトグラフィーによる R_F 値(isovaleraldehyde 2,4-DPH =1.00) により同定したことを示す.展開溶剤 メタノール:水 (89:11)⁽⁶⁾

Peak No. 3, 4, 6, 15 は, ガスクロマトグラム上のピーク捕集物を 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとし, そのペーパークロマトグラフィーの R_F 値およびこのピークの GLC の r_T 値が標準物質と一致することから確認した.

Peak No. 14 は特に青臭いネギ様の特有な香をもち, 香気成分として興味のある物質と考えられた. IR よりフラン核の存在が予想されるので, 2,4-ジニトロフェニルヒドラジンとして近似の融点を有する化合物を種々合成した結果, furyl methyl ketone⁽⁷⁾ が IR および融点

で完全に一致した.

Peak No. 23 は比較的少量に存在し, カレー粉様のしげき香を有し, 香気に影響ある物質と考えられる. 単離したものは融点 98 $^{\circ}$ の白色結晶で, M.S. および IR よりアミド態の N を有する鎖状化合物であろうと推定された, M.S. が複雑でかつ親ピークが不明確のため分子量は決定できなかった.

b) 非カルボニル部: ガスクロマトグラム上 (第 2 図 B) の主ピーク No. 8, 12, 18, 19, 23 は, いずれも水酸基を有することが IR より明らかにされた.

Peak No. 8 は, IR より *cis*-2-pentenol と推定され (ν_{OH} 3640, $\nu_{C=O}$ 1655, δ_{OH} 1015 cm^{-1} , 4 塩化炭素溶液中) 標準物質⁽⁸⁾ の IR および r_T (0.25, furyl alcohol=1.00) と比較し, 同定確認した.

Peak No. 18 (r_T =1.59, linalool=1.00) は, IR からアルコール基以外にフラン核 (1505, 880, 750 cm^{-1} film) の存在が予想され, メチル基の吸収のないこと,

および rT からフリルアルコールと推定し、標準品との一致により確認した。

Peak No. 23 は液状で、かつお節特有の香気を有し、香氣成分として重要と考えられる。M. S. および IR より、分子量 206、ベンゼン核上に多くの置換基を有するフェノールエーテルと推定された。構造についてはさらに研究を進めている。

考 察

かつお節の香氣は多種の物質から構成されているが、特有香は非カルボニル中性部にある。そのうち、重要と思われる物質は 9 種あり、すべて IR スペクトルから、アルコール類と考えられる。これらのうち、特にそれだけでかつお節を連想させる匂いを有する物質があることは極めて興味深い。今後アミノ酸より誘導されるアルコールについて検討を加えたい。

カルボニル部はむしろ悪臭であるが、この微量が加わることにより、かつお節の香りをいっそう複雑な、こくのある香りにしていると考えられる。

総 括

かつお節から水蒸気蒸溜により、香氣濃縮物を得、これより中性部を分離した。中性部の量は全香氣物質の約

半量を占める。中性部中、カルボニル部はむしろ不快臭で、かつお節特有の佳香は非カルボニル部に認められた。

カルボニル部および非カルボニル部のガスクロマトグラムはそれぞれ 24 および 26 個のピークを示し、これらのピークを捕集して精査した結果、イソブチルアルデヒド、イソバレルアルデヒド、ダイアセチル、ペンズアルデヒドおよびフリルメチルケトン、フリルアルコール、*cis*-2-ペンテノールを確認し、また、かつお節特有香を有する未知アルコールとカレー様しげき香を有する結晶状のカルボニル化合物を単離したが、構造は未決定である。

- (1) 小幡弥太郎, 俣野景典: 日水誌, **19**, 151 (1953).
- (2) 小幡弥太郎, 俣野景典: 本誌, **26**, 184 (1952).
- (3) 山西 貞, 新城紀子, 仲宗根洋子: 日本水産学会年会, 1964 年 4 月 3 日.
- (4) 西堀幸吉: 日水誌, **31**, 41 (1965).
- (5) A. M. Gaddis: *J. Food Sci.*, **29**, 6 (1964).
- (6) R. Ellis, A. M. Gaddis, G. T. Currie: *Anal. Chem.*, **30**, 475 (1958).
- (7) H. D. Haward, A. I. Kosak: *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1013 (1947).
- (8) A. Kobayashi, H. Sato, T. Yamanishi: *Agr. Biol. Chem.*, **29**, 488 (1965).